

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-222562

(43) 公開日 平成5年(1993)8月31日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 B 1/00	A	8414-4K		
B 0 1 J 13/00	C	7310-4G		
C 0 1 B 13/32		8516-4G		

審査請求 未請求 請求項の数6(全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平4-317186	(71) 出願人	591032596 メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ ト ベシュレンクテル ハフツング MERCK PATENT GESELL SCHAFT MIT BESCHRAN KTER HAFTUNG ドイツ連邦共和国 デー-6100 ダルムシ ュタット フランクフルター シュトラ ーセ 250
(22) 出願日	平成4年(1992)11月26日	(74) 代理人	弁理士 若林 忠
(31) 優先権主張番号	P 4 1 3 9 5 7 9 / 4		
(32) 優先日	1991年11月30日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気分解による金属酸化物ゾルの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 安定化添加剤を加えないで、単一成分あるいは多成分の金属酸化物ゾルを簡単な方法で製造する。

【構成】 金属塩水溶液あるいは金属塩混合物の溶液を-20~50℃で電気分解によって加水分解を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属塩の水溶液あるいは金属塩混合物の溶液が-20 から50℃で直接電気分解によって加水分解をすることを特徴とする単一成分あるいは多成分金属酸化物ソルの製造方法。

【請求項2】 金属塩がアルミニウム化合物、チタニウム化合物、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物、ニオブ化合物、タンタル化合物、イットリウム化合物、ランタン化合物、アクチナイド化合物、ランタナイド化合物であることを特徴とする請求項1による製造方法。

【請求項3】 電気分解の間には電圧2-20V、電流強さ0.01-0.5A/cm² が適用されることを特徴とする請求項1による製造方法。

【請求項4】 金属塩溶液あるいは金属塩混合物の溶液が生成する金属酸化物あるいは金属酸化物混合物に関して0.5-40重量%の濃度で使用されることを特徴とする請求項1による製造方法。

【請求項5】 金属酸化物ソルが5-1000nm、特に10-100nmの粒径を持つように得られることを特徴とする請求項1による製造方法によって製造される単一成分あるいは多成分金属酸化物ソル。

【請求項6】 請求項5による単一成分あるいは多成分金属酸化物ソルを含有する調整物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電気分解によって金属塩水溶液あるいは金属塩混合物の溶液から単一成分あるいは多成分金属酸化物ソルの製造にかんする。

【0002】

【従来の技術】 金属酸化物ソルの製造方法は頻りに文献に記載されている。多くの場合、そのソルは金属塩の水溶液を製造し、その後、例えば加水分解によってソル状態に変換して製造され、その加水分解は加熱、および/あるいは酸解、および/あるいは塩基の添加によって効果を発揮することも出来る。これらの方法の弱点はソルの生成の代わりに、往々にして沈殿が起り、このことは高価な金属塩、例えば有機金属錯体を使用されているときには、特に不利である。従って、塩製造の間の金属塩の使用はしばしば低濃度に限定されている。

【0003】 コロイド製造のための改良方法はイオン交換樹脂の使用である。しかしながらこの方法の弱点は限られた交換容量および低反応器体積である。各過程の完了後にイオン交換体は交換、再生することを必要とし、したがって、この方法はバッチ方式で進めるにすぎない。

【0004】 金属ソルは電気透析によっても製造することが可能であるが、しかしながらこの方法ではソル生成と沈殿とは往々にしてお互いに競合している。

【0005】 コロイド状のチタン塩、および錳塩溶液の製造のための電気分解的方法是既にSU706468およびS

U929741Aおよびコロイド雑誌(Kolloidn Zh.) 43(4), 192-5および812-16で公開になっている。

【0006】 しかしながら、TiCl₄ 溶液の電気分解によって酸化チタンのソルの製造は例えばZrCl₄ のような安定化添加剤の存在化でのみ進められる。純粋な金属塩溶液の電気分解の間では、ソル生成の間の分解と沈殿がますます観測されている。文献記載の電気分解方法では、3室からなる電気分解単位が使用され、これはかなり複雑であって、イオン交換膜の使用も必要としております。

【0007】 多成分金属酸化物ソルは高純度であって、しかも低温で金属アルコキサイド混合物の加水分解によって製造することが可能である。この方法の不利な点は金属アルコキサイドが高価なことである。

【0008】 したがって、高収率で安定化添加剤を添加することなく安定な単一成分あるいは多成分の金属酸化物ソルを製造することができる簡単な、しかも比較的複雑でない方法を見出すことが必要であった。

【0009】 驚くべきことには、伝統的な方法について述べた弱点が起きない、あるいは小規模にしか起らない単一成分あるいは多成分の金属酸化物ソルの製造方法がここに見出された。

【0010】 したがって、本発明は単一成分あるいは多成分の金属酸化物ソルの製造方法に関係し、その特徴は金属塩の水溶液、あるいは金属塩混合物の溶液が-20 からたかだか50℃において直接電気分解によって加水分解されることを特徴としている。

【0011】 使用される金属塩はとくにチタン化合物、アルミニウム化合物、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物、ニオブ化合物、タンタル化合物、イットリウム化合物、ランタン化合物、アクチナイド化合物および/あるいはランタナイド化合物である。

【0012】 単一成分あるいは多成分の金属酸化物ソルは金属塩あるいは金属塩の混合物を水に溶解し、数時間かかってその溶液を電気分解し、他方金属塩の水溶液を電気分解セルの中に連続的に再循環させるという簡単な方法で製造することが可能である。ソル生成方法は低温でも起きる。その温度範囲は-20から50℃、好ましくは0-15℃である。

【0013】 単一成分あるいは多成分の金属酸化物ソルが本発明によって製造されるときには、先行技術のなかに記載した弱点が起らない、あるいは限定された程度しか起らない。その理由は選定した電気分解用の機器が
a) 再循環、攪拌あるいは溶液中に空気を通すことによって溶液中の不均一性を回避し、
b) 冷却によって温度上昇を防止しているからである。

【0014】 ソル製造では電極素材も一役を買っている。妥当な電極素材は特に酸化ルテニウムあるいは酸化イリジウムでコーティングされたチタニウム金属の格子電極である。

【0015】カソード電極上で事実上還元不可能な、すなわちその反応条件ではこの電極上では H_2/H^+ 系よりもっと高い正の電極電位を持っているいかなる既知の金属塩でもこの反応には妥当である。好ましくは酸化ハライドおよび金属のハライド、特に金属の塩化物が使われる。2種あるいはそれ以上の異なった金属塩の混合物から成る金属塩の混合物の溶液は本発明の方法によって均一に混合した金属酸化物ゾルに変換することができる。最高3種の異なった金属塩を含有する水溶液の電気分解が好ましい。

【0016】ジルコニウム/チタン、ジルコニウム/アルミニウム、ジルコニウム/セリウム、ジルコニウム/イットリウム、ジルコニウム/セリウム/ランタン、およびチタン/アルミニウム塩溶液は金属塩水溶液の混合物の電気分解にとっては特に好ましい。

【0017】多成分金属酸化物ゾルは2種あるいはそれ以上の別個に作製された単一成分の金属酸化物ゾルを混合することによって作製することも出来る。しかしながら、後者は極めて労働力並びに経費集約的方法である。

【0018】2種あるいはそれ以上の異なった金属塩溶液の電気分解によって多成分の金属酸化物ゾルの製造には異極結合、すなわち例えば、 $Zr-O-Ti$ 結合、が約20 nmの大きさであるゾル粒子中に既に存在しており、例えば $Zr-O-Zr$ および $Ti-O-Ti$ 結合を含有する異なった単一成分の金属酸化物ゾルからなる混合物中では起らない。

10

*【0019】本発明による方法では、使用する金属塩の溶液にかんしては如何なる濃度限界も存在しない。通常、反応は生成する金属酸化物に関して0.5-40重量%の濃度範囲で行われる。

【0020】したがって、本発明は生成する金属酸化物に関して0.5-40重量%の濃度内で金属塩あるいは金属塩混合物の溶液の使用に関する。

【0021】電流強さ、電圧、電気分解の継続時間は変動する。電気分解のセルに適用される電圧は2V（水の分解電圧）と20Vの間にあり、好ましくは5Vと10Vの間にある。得られた電流密度は0.01から0.5A/cm²の範囲内にあって、電気分解の過程を通じて連続的に減少する。

【0022】従って、本発明は2-20V 間の電圧で0.01-0.5A/cm² の電流強さでの電気分解中の操作に関係する。

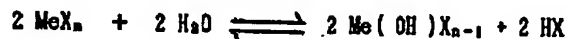
【0023】電気分解の継続時間は金属塩の量と電流強さの比によって変動する：例えば、各々100cm²の面積の陰極あるいは陽極（5Vの一定電圧で最初の電流強さ15A）で約350gの $TiCl_4$ を1lに溶解した $TiCl_4$ 溶液1lの変換には約25-30時間を要する。

【0024】本発明による反応は次の式によって進行する。

【0025】

【化1】

加水分解



電気分解



Me = 金属

X = 通常の陰イオン

本発明によって得られる金属酸化物ゾルはその高い透明性およびその粒径によって極めて優れている。ゾルの粒径は5と1000nm間、特に10と100nm間の平均粒径を持っている。

【0026】ゾルの濃度は塩溶液の使用濃度によって変動し、金属酸化物の0.5-40%になる。

【0027】驚くべきことには本発明の過程では添加剤による安定化は不要である。このことは多分例えば余分な膜、濃度差および高温のような障害効果のないことによるのである。

【0028】したがって、金属酸化物ゾルはきわめてその高透明性、変更可能な濃度故に、特に今迄に確認できた限りでは、化粧品調整物用および艶だしうぐすりおよび飾りつけとしてセラミック産業に好適である。本発明による TiO_2 ゾルは特に紫外線防止として化粧品に役に立つ。 TiO_2 ゾルから得られた二酸化チタン層はその高い

40

屈折率のために特に光輝な、美的な印象深い干渉色を生み出すので、二酸化チタンゾルはセラミックにも使用される。セラミックスにゾルを使用することは、例えばドイツ公開公報（DE）41 05 235 および化粧品に使用することは、例えば同じく（DE）41 19 719 に記載されている。

【0029】多成分の金属酸化物ゾルはスプレー、凍結あるいはマイクロ波乾燥のような方法によって非晶質の粉末に容易に変換することが出来て、これら粉末から可変組成の多結晶性混合酸化物粉末が妥当な温度で焼することによって得られる。

【0030】この種の混合金属酸化物は好ましくは触媒として、触媒性物質の支持材料として、セラミックスのなかで（例えばチタン酸ジルコニウム $ZrTiO_4$ 、チタン酸アルミニウム（ Al_2TiO_5 ）、セリウム-安定化 ZrO_2 、あるいはイットリウム-安定化 ZrO_2 ）、クロマトグラフィーの中で使用される。

【0031】従って、本発明は本発明によつて製造された

単一成分あるいは多成分の金属酸化物ゾルを含有する調製物にも関係する。

【0032】

【実施例】以下の実施例は発明を説明するものであって、限定するものではない。

実施例 1

二重ジャケットを有し、温度計とpH電極を付けたガラスフラスコの中で TiCl_4 溶液 1 l (TiCl_4 290 g を水 1 l に溶解する) を10℃に冷却する。この溶液は連続的に電気分解セルの中に循環させる。5 V の電圧と1.5 A/dm² の電流密度を印加して、電気分解が30時間行われた。その間に電流強さは1 A/dm² に低下する。得られた二酸化チタンゾルのpHは1.8であった。ゾルは透明な、粘性のある液体であった。

実施例 2

実施例 1 と同様にして、 AlCl_3 溶液 (AlCl_3 284 g を水 1 l に溶解した) 1 l を20℃で、その最初の電圧は15 V、電流密度は7 A/dm² であって、25時間電気分解した。そのゾル生成過程の間に電流強さは0.3 A/dm² に低下した。得られた無色、透明な粘性のある液体のpHは3.0であった。

実施例 3

実施例 1 に記載した装置を使って、 ZrOCl_2 溶液 1 l ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 260 g を 1 l の水に溶解する) を5℃に冷却する。5 V の電圧と6.5 A/dm² の電流密度を使って、電気分解を20時間行った。最終電流密度は0.2 A/dm² であり、無色、透明なゾルのpHは2.6であった。

実施例 4

実施例 1 と同様に、 $\text{ZrOCl}_2/\text{TiO}_2$ 溶液 ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 158.2 g を、および 1 l の水に TiCl_4 を357 g溶解した TiCl_4 溶液 262 ml を 1 l の水に溶解する) を5℃で電気分解する。最初の電圧 5 V、電流密度 13.7 A/dm²、継続時間 18 時間であって、そのゾル生成過程に電流密度は1 A/dm² に下がった。

【0033】得られた無色透明チタン酸ジルコニウムゾルは公知の乾燥方法によって白色の流動可能な粉末に転換可能である。

比較例

実施例 1 および実施例 3 において別個に作製された二酸化チタンおよび二酸化ジルコニウムゾルを当量モル量混合し、その機械的な混合物を乾燥する。

【0034】実施例 4 と同様に、結晶性のチタン酸ジルコニウムが400℃以上で生成された。

フロントページの続き

(72)発明者 マンフレート パルーゼル
ドイツ連邦共和国 デー-6100 ダルムシュタット フランクフルター シュトラッセ 250

(72)発明者 クラウス アンブロジーウス
ドイツ連邦共和国 デー-6100 ダルムシュタット フランクフルター シュトラッセ 250

(72)発明者 クラウス-ディーター フランツ
ドイツ連邦共和国 デー-6100 ダルムシュタット フランクフルター シュトラッセ 250

(72)発明者 ヴォルフガンク ヘヒラー
ドイツ連邦共和国 デー-6100 ダルムシュタット フランクフルター シュトラッセ 250

(72)発明者 マティアス シュラームルーマルト
ドイツ連邦共和国 デー-6100 ダルムシュタット フランクフルター シュトラッセ 250



US005378400A

United States Patent [19][11] **Patent Number:** 5,378,400

Parusel et al.

[45] **Date of Patent:** Jan. 3, 1995[54] **PREPARATION OF METAL OXIDE SOLS BY ELECTROLYSIS**

[75] **Inventors:** Manfred Parusel, Munster; Klaus Ambrosius, Dieter; Klaus-Dieter Franz, Kelkheim; Wolfgang Hechler, Lautertal/Reichenbach; Matthias Schraml-Marth, Zwingenberg, all of Germany

[73] **Assignee:** Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Darmstadt, Germany

[21] **Appl. No.:** 983,358

[22] **Filed:** Nov. 30, 1992

[30] **Foreign Application Priority Data**

Nov. 30, 1991 [DE] Germany 4139579

[51] **Int. Cl.⁶** C25B 1/00

[52] **U.S. Cl.** 252/315.01; 204/96

[58] **Field of Search** 204/96; 501/12; 252/315.01, 315.7

[56] **References Cited****U.S. PATENT DOCUMENTS**

4,801,399 1/1989 Clark et al. 252/315.01

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

715643A 2/1980 U.S.S.R. .

OTHER PUBLICATIONS

Sharygin et al. "Preparation of Aqueous Sols of Hydrated Zirconium, Titanium, and Tin Oxides by Electrolysis of Their Chlorides" pp. 670-674, pub. by Plenum Publishing Corp., 1982, month unavailable.

Primary Examiner—John Niebling

Assistant Examiner—Brendan Mee

Attorney, Agent, or Firm—Millen, White, Zelano & Branigan

[57] **ABSTRACT**

The invention relates to the preparation of single-multi-component metal oxide sols by hydrolysis of an aqueous metal salt solution or a solution of a metal salt mixture by direct electrolysis at -20° to 50° C.

8 Claims, No Drawings

PREPARATION OF METAL OXIDE SOLS BY ELECTROLYSIS

BACKGROUND OF THE INVENTION

The invention relates to the preparation of single- or multi-component metal oxide sols from aqueous metal salt solutions or a solution of a metal salt mixture by electrolysis.

Processes for the preparation of metal oxide sols have frequently been described in the literature. In most cases, the sols are prepared by preparing an aqueous solution of a metal salt, which is then converted into the sol state by, for example, hydrolysis, which can be effected by heating, and/or by acid peptization and/or by addition of a base. The disadvantage of these processes is that often precipitations take place instead of the sol formation, which is a great disadvantage in particular when expensive metal salts are used, for example organometallic complexes. Accordingly, the use of metal salts during salt preparation is frequently limited to low concentrations.

An improved process for the preparation of the colloids operates with ion exchangers. However, the disadvantage of this process is the limited exchanging capacity and the low reactor volume. After completion of each process, the ion exchanger needs to be replaced and regenerated, so that the process can only proceed batchwise.

Metal sols can also be obtained by electrodialysis, in which, however, sol formation and precipitations frequently compete with one another.

Electrolytic processes for the preparation of colloidal titanium salt and tin salt solutions have already been disclosed in SU 706468 and SU 929741 A and in Koloidn. Zh. 43 (4), 192-5 and 8 12-16.

However, the preparation of a titanium oxide sol by electrolysis of a $TiCl_4$ solution can only be achieved in the presence of a stabilizing additive, such as, for example, $ZrCl_4$. During electrolysis of the pure metal salt solution, decompositions and precipitations during sol formation were increasingly observed. In the electrolytic processes described in the literature, electrolytic units comprising three chambers are used, which is complicated and requires the use of ion exchange membranes.

Multi-component metal oxide sols can be prepared in high purity and at low temperatures by hydrolysis of metal alkoxide mixtures. A disadvantage of this method is the very high price of the metal alkoxides. Accordingly, there was a need to find a simple and relatively uncomplicated process in which stable single- or multi-component metal oxide sols can be prepared in high yields without the addition of stabilizing additives.

SUMMARY OF THE INVENTION

Surprisingly, a process for the preparation of single- or multi-component metal oxide sols has now been found in which the disadvantages mentioned of conventional processes do not occur or only to a small extent.

Accordingly, the invention relates to a process for the preparation of single- or multi-component metal oxide sols, characterized in that an aqueous metal salt solution or the solution of a metal salt mixture is hydrolyzed by direct electrolysis at -20 to at most $50^\circ C$.

The metal salts used are preferably titanium compounds, aluminium compounds, zirconium compounds, hafnium compounds, niobium compounds, tantalum

compounds, yttrium compounds, lanthanum compounds, actinide compounds and/or lanthanide compounds.

The single- or multi-component metal oxide sols are prepared in a simple manner by dissolving a metal salt or a metal salt mixture in water and electrolyzing the solution for several hours, while preferably recirculating the aqueous metal salt solution continuously through the electrolytic cell. The sol formation process takes place even at low temperatures. The temperature range is -20 to $50^\circ C$, preferably $0-15^\circ C$.

When the single- or multi-component metal oxide sols according to the invention are prepared, the disadvantages mentioned in the prior art do not occur or only to a limited extent, particularly where the electrolytic apparatus selected

a) avoids inhomogeneities in the solution by recirculation, stirring or passing air through the solution, and

b) prevents an increase in temperature by cooling.

In the sol preparation, the electrode material also plays a role. Suitable electrode materials are preferably titanium metal grate electrodes coated with ruthenium oxide or iridium oxide.

Any known metal salts which are virtually non-reducible at the cathode, i.e. which have a more positive electrode potential under the reaction conditions than the system H_2/H^+ at this electrode, are suitable for the process. Preferably, the oxide halides and halides of the metals, in particular the chlorides, are used. Solutions of metal salt mixtures comprising two or more different metal salts can also be converted into homogeneously mixed metal oxide sols by the process according to the invention. The electrolysis of aqueous solutions containing a maximum of three different metal salts is preferred.

Zirconium/titanium, zirconium/aluminium, zirconium/cerium, zirconium/yttrium, zirconium/cerium/lanthanum and titanium/aluminium salt solutions are particularly suitable for the electrolysis of mixtures of aqueous metal salt solutions.

Multi-component metal oxide sols can also be prepared by mixing two or more separately prepared single-component metal oxide sols. The latter, however, is a very labor- and cost-intensive method.

In the preparation of multi-component metal oxide sols by electrolysis of two or more different metal salt solutions, heteropolar bonds, i.e. for example $Zr-O-Ti$ bonds, are already present in the sol particles, which are approximately 20 nm in size, which is not the case in mixtures comprising different single-component metal oxide sols containing, for example, $Zr-O-Zr$ and $Ti-O-Ti$ bonds.

In the process according to the invention, there are no concentration limits with respect to the metal salt solution to be used. Usually, the reaction is carried out in the concentration range between 0.5-40% by weight, relative to the metal oxide formed.

Accordingly, the invention also relates to the use of the metal salt solution or a solution of a metal salt mixture in a concentration of 0.5-40% by weight, relative to the metal oxide formed.

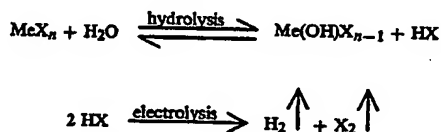
Current intensity, voltage and duration of the electrolysis can vary. The voltage applied per electrolytic cell is between 2 V (decomposition voltage of water) and 20 V, preferably between 5 and 10 V. The resulting

current density is in the range from 0.01 to 0.5 A/cm² and drops continuously during the electrolytic process.

Accordingly, the invention also relates to operating during electrolysis at voltages of between 2-20 V and a current intensity of between 0.01-0.5 A/cm².

The duration of electrolysis depends on the ratio of the amount of metal salt and the current intensity; for example, the conversion of 1 l of TiCl₄ solution containing about 350 g of TiCl₄/l at an anode or cathode area of 100 cm² each (initial intensity 15 A at constant voltage of 5 V) requires 25-30 h. Appropriate reaction conditions can be determined by the use of ordinary skill in the art with merely routine experimentation.

The process according to the invention proceeds according to the following equations:



Me=metal(s)

X=customary anions.

The metal oxide sols obtained according to the invention are distinguished by their high transparency and their particle size. The sol particles have an average particle size of between 5 and 1000 nm, in particular of between 10 and 100 nm.

The concentrations of the sols depend on the concentration used of the salt solution and amount to 0.5-40% of metal oxide.

Surprisingly, it has been found that no stabilization by means of additives is necessary in the process according to the invention; this is probably due to the almost complete absence of interfering influences, such as, for example, additional membranes, differences in concentration and high temperatures.

Accordingly, the metal oxide sols are highly suitable, owing to their high transparency and variable concentration, in particular, as far as approved, for cosmetic preparations and in ceramics as lustre glaze and decorations. The TiO₂ sols prepared according to the invention serve in particular in cosmetics as UV protection. Titanium dioxide sols are used in ceramics, since titanium dioxide layers produced therefrom give particularly brilliant and aesthetically impressive interference colors owing to their high refractive index. The use of sols in ceramics is described, for example, in DE 41 05 235 and in cosmetics, for example, in DE 41 19 719.

Multi-component metal oxide sols can readily be converted by processes such as spray, freeze or microwave drying into amorphous powders from which polycrystalline mixed oxide powders of variable composition can be obtained by calcining at suitable temperatures.

Mixed metal oxides of this type are preferably employed as catalysts, as support materials for catalytic substances, in ceramics (e.g. zirconium titanate (ZrTiO₄), aluminium titanate (AlTiO₃), cerium- or yttrium-stabilised ZrO₂) and in chromatography.

Accordingly, the invention also relates to preparations containing the single- or multi-component metal oxide sols prepared according to the invention.

Without further elaboration, it is believed that one skilled in the art can, using the preceding description, utilize the present invention to its fullest extent. The preferred specific embodiments are, therefore, to be

construed as merely illustrative, and not limitative of the disclosure in any way whatsoever.

The entire disclosure of all applications, patents and publications, cited above, and of corresponding German application P 41 39 579.4, are hereby incorporated by reference.

EXAMPLES

Example 1

In a glass flask fitted with double jacket and equipped with thermometer and pH electrode, 1 l of TiCl₄ solution (290 g of TiCl₄ dissolved in 1 l of water) are cooled to 10° C. This solution is continuously circulated through an electrolytic cell. After applying a voltage of 5 V and a current density of 15 A/dm², electrolysis is carried out for 30 hours, during which the current density drops to 1 A/dm². The pH of the titanium oxide sol obtained is 1.8. The sol is a water-clear, viscous liquid.

Example 2

Analogously to Example 1, 1 l of AlCl₃ solution (284 g of AlCl₃ dissolved in 1 l of water) is electrolyzed at 20° C., an initial voltage of 15 V and a current density of 7 A/dm² for 25 hours. During the sol formation process, the current density drops to 0.3 A/m². The pH of the colorless, clear viscous liquid obtained is 3.0.

Example 3

In the apparatus described in Example 1, 1 l of ZrOCl₂ solution (260 g of ZrO₂ · 8 H₂O dissolved in 1 l of water) is cooled to 5° C. After applying a voltage of 5 V and a current density of 6.5 A/dm² electrolysis is carried out for 20 h. The final current density is 0.2 A/dm². The pH of the colorless clear sol obtained is 2.6.

Example 4

Analogously to Example 1, a ZrOCl₂/TiCl₄ solution (158.2 g of ZrOCl₂ · 8 H₂O and 262 ml of TiCl₄ solution (357g of TiCl₄ dissolved in 1 l of water) in 1 l of water) is electrolyzed at 5° C., an initial voltage of 5 V and a current density of 13.7 A/dm² for 18 h, during which sol formation process the: current density drops to 1 A/dm².

The water-clear zirconium titanate sol obtained can be converted into a white pourable powder by the known drying processes.

Comparison Example

Equimolar amounts of the titanium oxide and zirconium oxide sols prepared separately in Example 1 and Example 3 are mixed and the mechanical mixture is then dried.

Analogously to Example 4, crystalline zirconium titanate is formed from 400° C. upwards.

The preceding examples can be repeated with similar success by substituting the generically or specifically described reactants and/or operating conditions of this invention for those used in the preceding examples.

From the foregoing description, one skilled in the art can easily ascertain the essential characteristics of this invention, and without departing from the spirit and scope thereof, can make various changes and modifications of the invention to adapt it to various usages and conditions.

What is claimed is:

1. A process for the preparation of single-or multi-component metal oxide sols, comprising hydrolyzing an aqueous metal salt solution or a solution of a metal salt mixture by direct electrolysis at 0° to 15° C., wherein the metal salt solution is without stabilizing additive and is continuously recirculated through an electrolytic cell.

2. A process according to claim 1, wherein air is passed through the solution.

3. A process according to claim 2, wherein the metal salt is an aluminum compound, a titanium compound, a zirconium compound, a niobium compound, a tantalum compound, a yttrium compound, an actinide compound or a lanthanide compound.

4. A process according to claim 2, wherein during electrolysis a voltage of between 2-20 V and a current intensity of between 0.01-0.5 A/cm² are applied.

5. A process according to claim 2, wherein the metal salt solution or a solution of a metal salt mixture is used in a concentration of 0.5-40% by weight, relative to the metal oxide or metal oxide mixture formed.

6. A single- or multi-component metal oxide sol prepared by the process according to claim 2, having a particle size of 5-1,0000 nm.

7. A single- or multi-component metal oxide sol prepared by the process according to claim 2, having a particle size of 10-100 nm.

8. A process for the preparation of single- or multi-component metal oxide sols, comprising hydrolyzing a solution consisting of at least one aqueous metal salt, by direct electrolysis at 0° to 15° C., wherein the solution is continuously recirculated through an electrolytic cell.

* * * * *

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65